

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09157130 A**(43) Date of publication of application: **17 . 06 . 97**

(51) Int. Cl.

A61K 7/00
C08L 33/02
C09K 3/00
/(C08L 33/02 , C08L 33:26)

(21) Application number: **07345596**(22) Date of filing: **08 . 12 . 95**(71) Applicant: **SHISEIDO CO LTD**

(72) Inventor: **MIYAZAWA KAZUYUKI**
MATSUZAKI FUMIAKI
HARIKI TOSHIO
YAMAGUCHI MICHIIRO

(54) WATER SOLUBLE THICKENER AND COSMETIC MATERIAL BLENDED WITH THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water soluble thickener having acid and salt resistances capable of little decreasing a viscosity even in an acidic condition or in a salt solution and being used in wide varieties of fields containing medicines and cosmetics by using a specific copolymer.

SOLUTION: In this water soluble thickener, a copolymer obtained by copolymerizing (meth)acrylic acid and/or its salt and (meth) acrylamidoalkylsulfonic acid and/or its

salt with a cross-linking monomer is used, or the copolymer is used by neutralizing with an alkaline agent. The water soluble thickener preferably comprises 45-90 mole % (meth)acrylic acid unit, 10-55 mole % (meth)acrylamidoalkylsulfonic acid unit, 0.001-2.0 mole % cross-linking monomer. Cosmetic materials using the water soluble thickener are excellent in acid resistance and salt resistance and prevent viscosity decrease and hydrophilic phenomenon caused by salts on the body surface, thus they have no slippery feeling. Further, the cosmetic materials have no problems even in case of pH limitation in prescriptions.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-157130

(43)公開日 平成9年(1997)6月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/00			A 6 1 K 7/00	J R
C 0 8 L 33/02	L H R		C 0 8 L 33/02	L H R
C 0 9 K 3/00	1 0 3		C 0 9 K 3/00	1 0 3 G
// (C 0 8 L 33/02				

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-345596

(22)出願日 平成7年(1995)12月8日

(71)出願人 000001959

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号

(72)発明者 宮沢 和之

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72)発明者 松崎 文昭

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72)発明者 梁木 利男

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(74)代理人 弁理士 ▲高▼野 俊彦 (外1名)

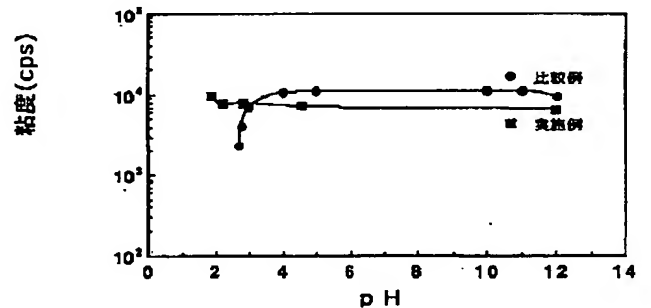
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水溶性増粘剤及びこれを配合した化粧料

(57)【要約】

【課題】 酸性下あるいは塩水溶液中においても粘度を低下させることの少ない耐酸性と耐塩性を有する水溶性増粘剤を提供すること。また、水溶性増粘剤を配合することによって、優れた耐酸性と耐塩性を有しており、体表面の塩によって引き起される粘度低下や離水現象が防げるため上滑り感のない化粧料を提供すること。

【解決手段】 (メタ)アクリル酸及びまたはその塩と、(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸及びまたはその塩と、架橋性単量体とを共重合して得られる、もしくは得られた共重合体を更にアルカリ剤で中和して得られる水溶性増粘剤及びこれを配合した化粧料である。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (メタ) アクリル酸及びまたはその塩と、(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸及びまたはその塩と、架橋性単量体とを共重合して得られる、もしくは得られた共重合体を更にアルカリ剤で中和して得られる水溶性増粘剤。

【請求項 2】 前記水溶性増粘剤の(メタ) アクリル酸単位が 45～90 モル%、(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸単位が 10～55 モル%含有され、更に架橋性単量体が 0.001～2.0 モル%含有されることを特徴とする請求項 1 記載の水溶性増粘剤。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の水溶性増粘剤を配合したことを特徴とする化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は(メタ) アクリル酸またはその塩、(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸またはその塩、架橋性単量体を共重合して得られる、もしくは得られた共重合体を更にアルカリ剤で中和して得られる、酸性下あるいは塩水溶液中においても粘度を低下させることの少ない水溶性増粘剤に関するものであり、例えば医薬品や化粧品を含む広汎な分野に利用できる。

【0002】また、本発明は、上記水溶性増粘剤を配合した化粧料に関するものであり、例えば、皮膚や毛髪を含む広汎な化粧料に利用できる。

【0003】

【従来の技術】医薬品および化粧品を含む広汎な分野で利用できる水溶性増粘剤としては、種々の多糖類、ゼラチンなどの天然高分子、ポリオキシエチレン、架橋ポリ(メタ) アクリル酸などの合成高分子、モンモリロナイト、シリカなどの無機鉱物などが挙げられる。特に、これらの中でも架橋ポリ(メタ) アクリル酸は安価で増粘効果が高く、少量でゲル化するため、医薬品および化粧品業界で高頻度で用いられている。

【0004】また、特に化粧料においては、増粘剤あるいは安定化剤として上記の水溶性増粘剤を配合している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、架橋ポリ(メタ) アクリル酸は pH 5 以下の酸性下や塩の存在する水溶液中では、カルボキシル基の解離が抑えられ、粘度が極端に低下しゲル化しなくなる。このため、酸性条件や塩共存系が要求される処方では使えない。特に、使用性が重要なポイントを占める化粧品のゲル化剤としては、この特徴が致命的な欠点となることもある。例えば、pH 5 以下の酸性条件下では、増粘剤として用いられる架橋ポリ(メタ) アクリル酸は急激に粘度低下を起こすため、十分な粘度を保持するためにはその配合量を大幅に増やさなければならず、その結果、使用性が悪く

2

なる。また、架橋ポリ(メタ) アクリル酸で増粘ゲル化させた化粧料を肌に塗布しようとする、肌表面に存在する塩で水分を離してしまい、上滑り感のある使用性になってしまう。発汗直後の使用に際しては、特にこの上滑り感が顕著に現われる。

【0006】本発明者らは、こうした事情にかんがみ、医薬品および化粧品を含めた広汎な分野で使用可能で、高い増粘効果やゲル化機能を有する物質を探すべく、鋭意研究を重ねた結果、(メタ) アクリル酸またはその塩、(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸またはその塩、架橋性単量体を共重合して得られる、水溶性増粘剤及びこれを配合した化粧料が上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、(メタ) アクリル酸及びまたはその塩と、(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸及びまたはその塩と、架橋性単量体とを共重合して得られる、もしくは得られた共重合体を更にアルカリ剤で中和して得られる、酸性下あるいは塩水溶液中においても、粘度を低下させることの少ない水溶性増粘剤を提供するものである。

【0008】また、本発明は上記水溶性増粘剤の(メタ) アクリル酸単位が 45～90 モル%、(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸単位が 10～55 モル%含有され、更に架橋性単量体が 0.001～2.0 モル%含有されることを特徴とする上記記載の水溶性増粘剤を提供するものである。

【0009】さらに、本発明は、上記記載の水溶性増粘剤を配合した耐酸、耐塩性に優れ、しかも使用性の良好な化粧料を提供するものである。

【0010】以下、本発明の構成について詳述する。本発明において水溶性増粘剤として用いられる共重合体は、(メタ) アクリル酸及びまたはその塩と、(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸及びまたはその塩と、架橋性単量体から得られる。(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸はその塩を使用しても良く、その塩を単独あるいは(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸と併用して共重合しても良い。

【0011】(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸の塩としては、例えば、アルカリ金属、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩を用いることが出来る。

【0012】また、得られる共重合体の(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸単位をアルカリ剤で中和して本発明の水溶性増粘剤としても良い。

【0013】共重合の重合方法としては、溶液重合法、乳化重合法、塊状重合法等の公知の重合法で重合すれば良い。

【0014】重合開始剤としては、ラジカル重合を開始する能力を有するものであれば特に制限はないが、例え

ば、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。

【0015】なお、上記の方法で得られる共重合体は、酸性下、あるいは塩水溶液中においても粘度を低下させることの少ない水溶性増粘剤という本発明の効果を損なわない範囲で、(メタ)アクリル酸単位及び(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸単位以外に、他のビニルモノマーからなる単位を含んでも良い。

【0016】本発明に使用する架橋性単量体は、一分子中に少なくとも2個の重合性二重結合を有し、(メタ)アクリル酸またはその塩、および(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸またはその塩またはその塩を溶かす反応溶媒に溶解し、しかも共重合性が良くて効率よく架橋構造を取り得ることが必須である。

【0017】そのような架橋性単量体としては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールメタクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、N,N'-エチレンビスアクリルアミド、イソシアヌル酸トリアリル、ペンタエリスリトールジメタクリレートなどの中から選ばれた1種または2種以上を用いることができる。

【0018】また、本発明の共重合体である水溶性増粘剤の(メタ)アクリル酸またはその塩の含有量は45～90モル%、(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸またはその塩の含有量は10～55モル%が好ましい。本発明の水溶性増粘剤の粘性は強解離基であるスルホニル基に基づく静電的反発による分子鎖の伸び、スルホニル基とカルボキシル基間あるいはカルボキシル基同士の水素結合による高分子網目構造の発達に起因しているが、(メタ)アクリル酸またはその塩の含有量が45モル%以下では上記の水素結合の形成が減少するため十分な粘度が得られない場合がある。また、(メタ)アクリル酸またはその塩の含有量が90モル%以上すなわち(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸またはその塩の含有量が10モル%以下ではスルホニル基に基づく静電的反発、スルホニル基とカルボキシル基間の水素結合が共に減少するため同じく粘度は減少する場合がある。

【0019】本発明に用いられる架橋性単量体の使用量は、(メタ)アクリル酸またはその塩、および(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸またはその塩またはその塩の全モル数に対し、0.001～2.0モル%が好ましい。0.001モル%以下で調製された水溶性増粘剤はそのゲル化能力が低い場合がある。また、2.0モル%以上で調製された水溶性増粘剤は水中に分散した場合、弾性ゲル化するため、好ましい使用性が得られない場合がある。

【0020】得られる水溶性増粘剤の分子量は10万～

500万で、加える架橋剤及び求められる粘度により調節する。

【0021】次に、本発明で得られる化粧料は、上記水溶性増粘剤の1種または2種以上を配合して製造されるが、好ましい配合量は、0.01～10重量%、さらに好ましくは、0.1～5重量%である。

【0022】なお、上記水溶性増粘剤を化粧料に配合する場合、酸性下、あるいは塩水溶液中においても粘度を低下させることの少ない化粧料を得るという本発明の効果を損なわない範囲で、水溶性増粘剤の(メタ)アクリル酸単位及び(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸単位以外に、他のビニルモノマーからなる単位を含んでも良い。

【0023】本発明で得られる化粧料はその目的に応じて油性基材、界面活性剤、粉体、保湿剤、紫外線吸収剤、アルコール類、キレート剤、pH調整剤、防腐剤、酸化防止剤、増粘剤、薬剤、色素、香料、水等を発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができる。

【0024】本発明の化粧料の調製法は特に制限されないが、前記水溶性増粘剤を水に溶解したものを、水性基材として用いることにより、化粧水、美容液、染毛料などを調製出来る。また、油性基材と混合攪拌することにより、乳化化粧料を調製可能である。

【0025】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0026】「実施例1：水溶性増粘剤の製造」2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 7 g

(25.7モル%相当)を純水 7 ml に溶解し、それにアクリル酸 7 g (73.8モル%相当)を加え、冷却後、N,N'-メチレンビスアクリルアミド 0.1 g

(0.5モル%相当)を溶解させた。これに水酸化ナトリウム 4.5 g を純水 13 ml に溶解した溶液を冷却下で添加した後、更に過硫酸カリウム 0.05 g を加え溶解させた。一方、n-ヘキサン 400 ml にソルビタンモノステアレート 2 g を添加し、窒素気流下にて35℃まで昇温して溶解させた後、攪拌下、上記の水溶液を徐添し乳化させた。60℃まで昇温し、6時間反応させた後、室温まで冷却し、デカンテーションにより油層を除去した。水層をn-ヘキサン 200 ml により数回洗浄し、沈殿物を分取後、真空乾燥して目的とする水溶性増粘剤である共重合体を得た。

【0027】「実施例2：水溶性増粘剤の製造」2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 14.5 g (50.2モル%相当)、アクリル酸 5 g (49.8モル%相当)及びN,N'-メチレンビスアクリルアミド 4.3×10⁻³ g を純水 20 ml に添加し、更に過硫酸カリウム 0.05 g を加え溶解させた。この溶液をn-ヘキサン 200 ml 中に窒素気流下にて滴下し、60℃

10

20

30

40

50

で一晩反応させた。デカンテーションによりn-ヘキサンを除去した後、残った沈殿をメタノールに膨潤させて分取し、真空乾燥して目的とする水溶性増粘剤である共重合体を得た。

【0028】「実施例3：水溶性増粘剤の製造」2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸2.2g（10.3モル%相当）、アクリル酸6.5g（87.8モル%相当）及びN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.3g（1.9モル%相当）を純水20mlに添加した後、更に過硫酸カリウム0.05gを溶解させた。一方、n-ヘキサン400mlにソルビタンモノステアレート2gを添加し、窒素気流下にて35℃まで昇温して溶解させた後、攪拌下、上記の水溶液を徐添し、60℃まで昇温して6時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、デカンテーションによって油層を除去した。水層をn-ヘキサン200mlにより数回洗浄し、沈殿物を分取後、真空乾燥して目的とする水溶性増粘剤である共重合体を得た。

【0029】上記実施例1により得られた水溶性増粘剤の400MHz-NMR及びFT-IRチャートをそれぞれ図1及び図2に示す。400MHz-NMRは重水を溶媒として測定し、検出されたピークの化学シフトからアクリル酸単位のメチレン及びメチンプロトン、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸単位のメチル、メチレン及びメチンプロトンを確認した。

* 【0030】FT-IRはKBr法にて測定し、3400cm⁻¹付近及び1700cm⁻¹、1412cm⁻¹、1224cm⁻¹にカルボン酸由来の吸収を、1192cm⁻¹、1048cm⁻¹、627cm⁻¹にスルホン酸由来の吸収を確認した。

【0031】次ぎに、実施例2で製造した水溶性増粘剤1%水溶液（実施例）及びハイビスワコー105（和光純薬社製）の1%水溶液（比較例）のpHを10N水酸化ナトリウム水溶液にて調節し、各pHにおける粘度をB型粘度計を用いて6rpm、25℃の条件で測定した。図3に粘度測定結果を示した。図3の結果より、実施例2で製造した水溶性増粘剤はどのpH領域においても安定に粘度を保持することがわかった。

【0032】実施例2で製造した水溶性増粘剤1%水溶液（実施例）及びハイビスワコー105（和光純薬社製）の1%水溶液（比較例）を1N水酸化ナトリウム水溶液にてpH3に調節し、イオン強度0.01及び0.1における粘度をE型粘度計を用いて20rpm、25℃の条件で測定した。イオン強度は塩化ナトリウムを用いて調節した。「表1」に粘度測定結果を示した。実施例2で製造した水溶性増粘剤は比較例と比べて耐塩性に優れていることがわかった。

【0033】

【表1】

	$\mu = 0.01$	$\mu = 0.1$
実施例	250cps	140cps
比較例	72cps	6.4cps

【0034】「化粧料の実施例及び比較例」

〔実施例4、5、比較例1、2〕「表2」に、O/W型クリームである実施例4、5及び比較例1、2の処方とその評価結果を示す。水溶性増粘剤は実施例1で製造し※

※たものを配合した。「表2」から本発明の化粧料が、安定性及び使用性に優れていることがわかる。

【0035】

【表2】

		実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
グリセリルモノミリステート		1.0	1.0	1.0	1.0
イソプロピルイソステアレート		1.0	1.0	1.0	1.0
流動パラフィン		8.0	8.0	8.0	8.0
α -ヒドロキシカプリン酸		2.0	2.0	2.0	2.0
ハイビスワコー 105		—	—	0.1	0.5
水溶性増粘剤		0.1	0.5	—	—
D. G.		5.0	5.0	5.0	5.0
イオン交換水		to 100	to 100	to 100	to 100
安定性	50℃1ヵ月	○	○	×	○
	0℃1ヵ月	○	○	△	△
使用性	とれ	○	○	×	△
	べたつきの なさ	○	○	○	×

安定性（50℃1ヵ月）評価法

○：全く分離がみられない。

△：ごくわずかに油分が分離する。

×：著しい油分の分離が認められる。

安定性（0℃1ヵ月）評価法

○：変化なし。

△：ごくわずかにゲル化が見られる。

×：著しいゲル化が見られる。

使用性（とれ、べたつきのなさ）評価法

○：専門パネル10名中6名以上が良好と回答した。

△：専門パネル10名中4名以上が良好と回答した。

×：専門パネル10名中4名未満が良好と回答した。

*【0036】「実施例6、比較例3、4」「表3」に酸性染毛料の処方を示す。水溶性増粘剤は実施例2で製造したものを使用した。調製法は常法に従った。得られた各試料の粘度及びpHは「表3」のとおりであり、ほぼ同程度であった。次にこれら各試料の安定性及び使用性を評価した結果、実施例6は良好であった。これに対し、比較例3は経時でゲル化し使用性に劣るものであった。また、比較例4は経時で粘度が低下し使用性に劣るものであった。

30 【0037】

【表3】

*

	実施例 6	比較例 3	比較例 4
水溶性増粘剤	2.0 %	— %	— %
ケルトロール	—	1.8	—
ハイビスワコー 105	—	—	4.0
ベンジルアルコール	10.0	10.0	10.0
1,3-BG	10.0	10.0	10.0
オレンジ II	0.5	0.5	0.5
アリズロールパープル	0.1	0.1	0.1
ナフトールブルーブラック	0.2	0.2	0.2
pH 調整剤	適 量	適 量	適 量
キレート剤	適 量	適 量	適 量
香 料	適 量	適 量	適 量
イオン交換水	to 100	to 100	to 100
粘 度	25000cps	20000cps	23000cps
pH	2.5	2.5	2.5

【0038】「実施例 7」「表 4」にヘアジェルの処方
を示す。水溶性増粘剤は実施例 3 で製造したものを使用
した。常法により調製された実施例 7 はたれ落ちがない
良好な使用性を示すヘアジェルであった。

【0039】

【表 4】

	実施例 7
水溶性増粘剤	0.5 %
メトロース 65SH-4000	0.1
EDTA-3Na2H2O	0.03
メチルパラベン	0.1
ポリビニルピロリドン	4.0
ジプロピレングリコール	3.0
香 料	適 量
エタノール	20.0
イオン交換水	to 100

【0040】

* 【発明の効果】本発明の水溶性増粘剤によれば、酸性下
あるいは塩水溶液中においても粘度を低下させることの
少ない耐酸性と耐塩性を有する水性の増粘ゲル化剤を提
供できる。例えば、医薬品や化粧品を含む広汎な分野に
利用できる。このような耐塩耐酸性のある合成高分子か
らなる水溶性増粘剤は、これまで、化粧品、医薬品を含
む広汎な分野において存在しない。

30 【0041】本発明の化粧料は、優れた耐酸性と耐塩性
を有しており、体表面の塩によって引き起される粘度低
下や離水現象が防げるため、上滑り感のない化粧料を提
供できる。また、同時配合する薬物の安定 pH 領域が弱
酸性であるため、通常では処方上 pH の制限がある場合
でも本化粧料は全く問題なく、優れた安定性と使用性を
示すものである。

【図面の簡単な説明】

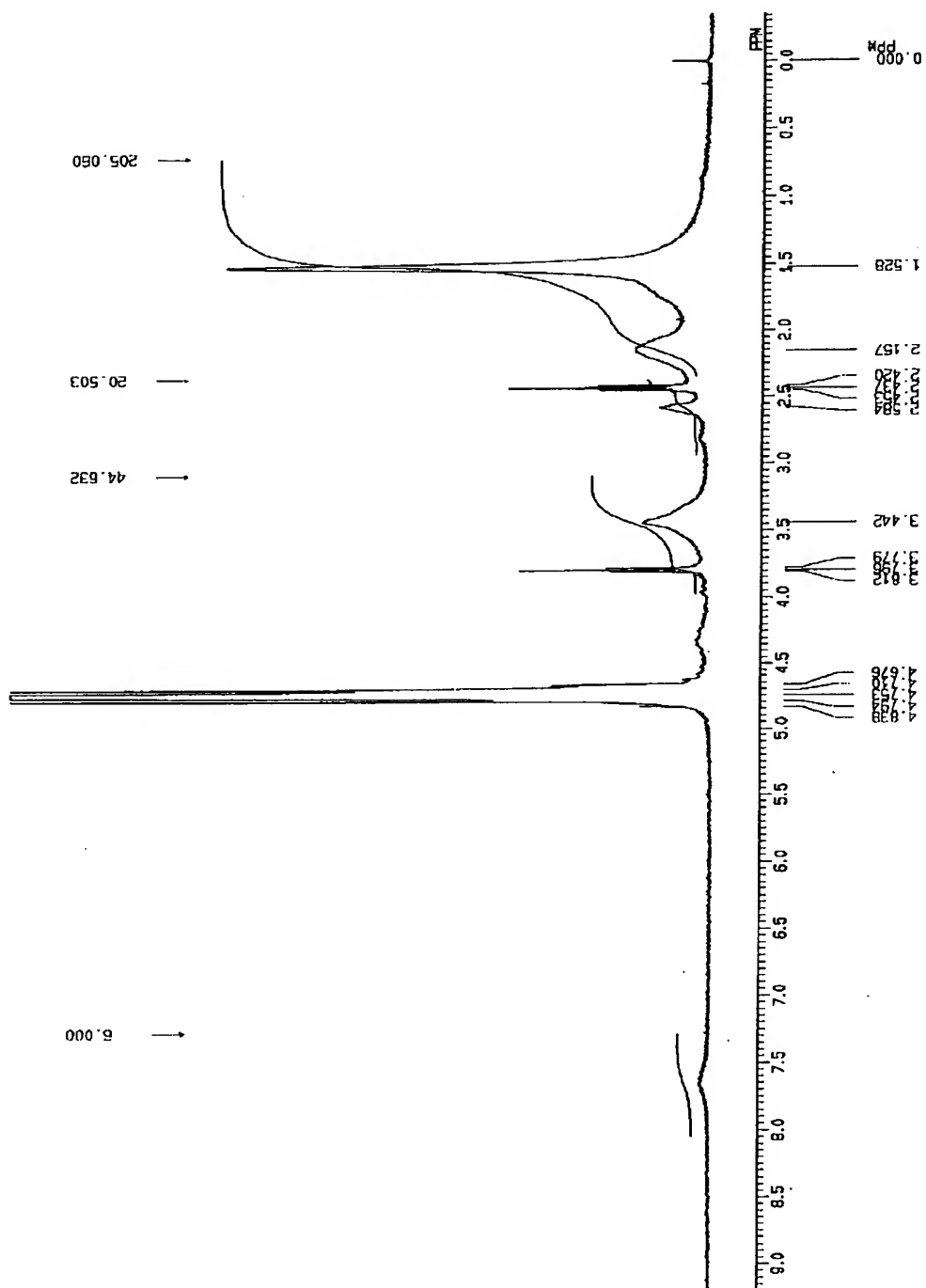
【図 1】実施例 1 で得られた水溶性増粘剤の 400 MHz
z-NMR スペクトルである。

40 【図 2】実施例 1 で得られた水溶性増粘剤の FT-IR
スペクトルである。

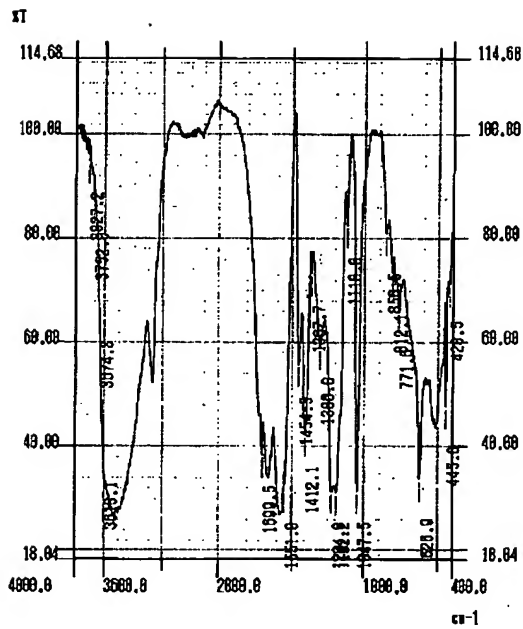
【図 3】実施例 2 で製造した水溶性増粘剤の各 pH にお
ける粘度を B 型粘度計を用いて 6 rpm、25℃の条件
で測定した粘度測定結果である。

*

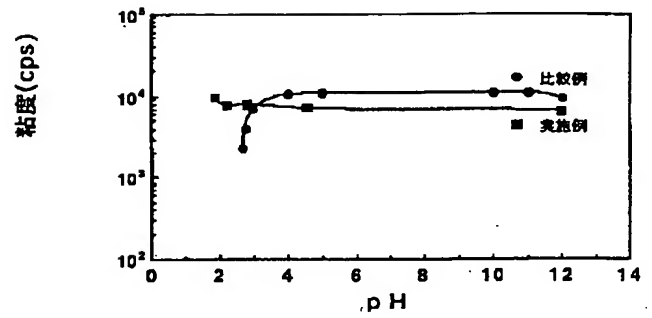
【図 1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶
C 0 8 L 33:26)

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所

(72) 発明者 山口 道広
神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株
式会社資生堂第一リサーチセンター内